

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Date de la mise à la disposition du public
de la demande

17 juillet 1970.

(51) Classification internationale H 01 m 27/00.

(21) Numéro d'enregistrement national 69 35164.

(22) Date de dépôt 14 octobre 1969, à 15 h 53 mn.

(71) Déposant : Société dite : VARTA AKTIENGESELLSCHAFT et SIEMENS AKTIENGESELL-
SCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, Paris (8^e).

(54) Batterie galvanique exploitée notamment à débit de puissance très variable.

(72) Invention :

(30) Priorité conventionnelle :

(32) (33) (31) *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 15 octo-
bre 1968, n° P 18 03 122.6 aux noms des demanderesses.*

L'invention concerne une batterie galvanique, exploitée notamment à débit de puissance très variable, et des électrodes pour cette batterie.

Une application très importante des éléments à combustible dans la technique terrestre courante serait la traction de véhicules électromobiles de trafic urbain ne produisant guère de gaz d'échappement ni de bruit. Le fait qu'elle n'ait pas encore pu être réalisée tient surtout au poids unitaire élevé de ces éléments, actuellement de l'ordre de 30 kg/kW. Pour disposer non seulement de la puissance nécessaire à une vitesse moyenne qui est au maximum de 50 km/h, mais aussi d'une réserve de puissance pour accélération, montée et vitesse de pointe passagères, il faudrait réduire environ des deux tiers le poids unitaire ci-dessus, ce qui n'est pas réalisable pour le moment.

On a déjà proposé de prélever sur des éléments à combustible la puissance moyenne de véhicules électromobiles pour trafic urbain nécessaire à leur circulation à environ 50 km/h en palier et de s'assurer les puissances de pointe en branchant en tampon entre les batteries d'éléments à combustible et les moteurs électriques une batterie d'accumulateurs présentant, sous des dimensions optimales, une forte densité de courant de charge et décharge, par exemple une batterie du type cadmium-nickel. Celle-ci fournirait la puissance plus forte que nécessitent les accélérations, les vitesses passagèrement supérieures à la moyenne ou les montées et serait rechargée par la batterie d'éléments à combustible lorsque la puissance consommée par le véhicule tomberait au-dessous de la valeur moyenne pour laquelle lesdits éléments sont établis. On peut diminuer de la sorte le poids total d'une batterie d'une telle puissance.

L'invention repose sur cette constatation que, dans la combinaison d'éléments à combustible et d'accumulateurs pour la traction de véhicules électromobiles ou d'autres applications dans lesquelles la demande de puissance est variable, on peut encore améliorer considérablement le rapport entre la puissance et le poids en plaçant dans une même cuve les électrodes des éléments à combustible et les électrodes d'accumulateur leur convenant, ou s'accordant avec celles-ci, du point de vue électrochimique. On fait ainsi l'économie des poids de la cuve distincte, de l'électrolyte, du châssis et des jonctions ou autres accessoires.

La demande a constaté, de plus, que les deux électrodes ne présentent pas la même densité limite de courant, les cathodes

à xygène ou à air étant en général moins limités en puissance par les effets de polarisation dus aux variations de concentration. On peut donc combiner uniquement l'anode des éléments à combustible avec une électrode des accumulateurs, ce qui permet d'économiser encore davantage en poids et en prix.

La batterie galvanique conforme à l'invention est caractérisée par le fait que ses éléments, ou cellules, renferment aussi bien des anodes de diffusion dont les caractéristiques conviennent à des éléments à combustible que des électrodes dont les caractéristiques conviennent à des accumulateurs et que lesdites anodes et électrodes sont reliées entre elles sous bonne conduction électrique.

On a pu constater avec surprise que des plaques de cobalt poreuses conviennent particulièrement bien comme électrodes négatives d'accumulateur. On peut les réaliser d'une manière simple, par application de pression et/ou de chaleur, à partir d'un mélange de deux à trois parties, en poids, de poudre de cobalt et d'une partie d'une matière de remplissage comme, par exemple, le KCl. La matière de remplissage est ensuite aisément extractible par cuisson des électrodes à l'eau distillée. Les électrodes d'accumulateur ainsi réalisées possèdent une grande stabilité mécanique et peuvent être insérées directement dans l'élément sans que l'on ait à utiliser de récipients perforés ou de plaques grillagées.

Dans un mode de réalisation préféré, on applique cependant la plaque d'accumulateur constituée par du cobalt poreux directement sur le côté de l'anode de diffusion tourné vers l'électrolyte, de la même manière que pour la couche de revêtement en nickel des électrodes à double couche connues. Le diamètre des pores de la plaque d'accumulateur frittée, dénommée ci-après couche de revêtement, doit également être inférieur à celui des pores de l'anode d'élément à combustible raccordée à elle, laquelle anode correspond à la couche active des anodes à diffusion d'hydrogène connues.

Un mode de réalisation avantageux de la nouvelle anode de diffusion consiste à introduire d'abord dans une matrice en acier la poudre destinée à la couche de revêtement et composée soit uniquement de cobalt, soit de cobalt et de matière de remplissage, puis à lui superposer en couche le mélange pulvérulent de nickel de Raney et de nickel-carbonyl, lequel mélange contient éventuellement un porogène, et à assembler enfin les deux couches par frittage sous pression.

Pour mieux distribuer et acheminer l'hydrogène utilisé comme combustible, il est bon de fritter simultanément sur la couche active une couche poreuse de conduction de gaz, ce que l'on peut réaliser d'une manière connue par l'application d'un autre pulvé-
5 rulent de nickel-carbonyle et de matière de remplissage.

Suivant un autre mode de réalisation, on peut aussi utiliser la couche poreuse de cobalt comme couche de revêtement dans des électrodes soutenues dont la couche active est constituée par un catalyseur pulvérulent en vrac.

- 10 La couche de revêtement en cobalt a cependant deux autres avantages importants sur les couches de nickel connues pour le même usage : d'une part, la conductibilité électrique du cobalt est supérieure d'environ 20% à celle du nickel, si bien que les électrodes ainsi constituées subissent une moindre chute ohmique;
15 d'autre part, contrairement à ce qui se passe sur les électrodes en nickel, les surcharges ne provoquent plus la formation d'hydroxydes irréductibles qui, comme le $\text{Ni}(\text{OH})_2$, empêchent la recharge et dégradent les électrodes. Le $\text{Co}(\text{OH})_2$ résultant de la décharge du cobalt métallique se comporte en effet de manière ré-
20 versible. Le cobalt étant en outre moins polarisable que le nickel, ce $\text{Co}(\text{OH})_2$ réversible de la couche de revêtement empêche également l'oxydation irréversible du nickel agissant en catalyseur dans la couche active de dessous. Il en résulte que l'on peut aussi utiliser avantageusement les électrodes conformes à l'invention comme
25 anodes de diffusion d'hydrogène dans les éléments à combustible où l'on ne recherche pas d'effet d'accumulateur.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs suivants et du dessin annexé.

* Exemple 1

- 30 On réalise d'abord une électrode à trois couches, à savoir une couche de conduction de gaz, une couche active et une couche de revêtement. A cet effet, on verse successivement dans une matrice en acier comportant un alésage cylindrique de 40 mm de diamètre 2 g de poudre de cobalt d'une grosseur moyenne de grains inférieure
35 à 5 μ , puis 5 g d'un mélange à 2/1/0,5 de nickel-carbonyle pulvé-
lent, de nickel de Raney conservé et de chlorure de potassium et enfin 8 g d'un mélange à 3/1 de nickel-carbonyle et de chlorure de potassium en lissant chaque couche à une épaisseur uniforme après son versement. Les grosseurs de grains de la poudre de nickel-
40 carbonyle, du nickel de Raney et du chlorure de potassium utilisés

sont respectivement inférieures à 5, à 125 et à 150 μ .

On chauffe ensuite à 400° C la matrice ainsi emplie et on la comprime à chaud sous une charge de 30 t correspondant à une contrainte de 2,4 t/cm². Après six secondes de ce régime, on expulse l'électrode ainsi fabriquée et l'on élimine la matière de remplissage par cuisson d'une durée d'une heure à l'eau distillée. On immerge dans une solution 6 N de potasse l'électrode serrée dans un support approprié. On active cette même électrode à 80° C dans une atmosphère d'hydrogène H₂ sous pression relative de + 1 atmosphère.

Les courbes 1 et 2 de la figure 1 représentent les caractéristiques courant-tension respectives de l'anode à diffusion d'hydrogène réalisée suivant le présent exemple et d'une électrode de comparaison dont la couche de revêtement renferme 2 g de nickel-carbonyle au lieu de 2 g de cobalt.

Après avoir relevé ces caractéristiques, on surcharge les deux électrodes suivant une densité de courant de 110 mA/cm², à la température ambiante. La fig. 2 reproduit la variation du potentiel en fonction de la durée de l'essai : on y distingue nettement la différence de comportement des deux électrodes. Chacune d'elles accuse un palier d'oxydation. Celui de l'électrode à couche de revêtement en nickel, palier de la courbe 3, ne peut être dû qu'au processus d'oxydation précité des atomes de nickel de Raney en Ni(OH)₂, et le potentiel de formation du Ni(OH)₂ apparaît comme reporté par la forte chute ohmique d'environ 170 à + 300 mV, mesurés par rapport au potentiel de l'hydrogène H₂ dans une solution 6N de potasse. La même raison fait que le CO(OH)₂ se forme, selon la courbe 4, non pas à 160 mV mais à environ + 200 mV. Cette couche d'hydroxyde de cobalt protège par conséquent le catalyseur en nickel de Raney et évite la formation nuisible de Ni(OH)₂ irréductible. Il ressort nettement de la longueur du palier de potentiel de la courbe que l'on peut prélever sur l'électrode de cobalt une charge beaucoup plus forte que sur l'électrode classique faite de nickel.

Après cet essai de surcharge, on suit l'absorption d'hydrogène, à l'aide d'un débitmètre, afin de reconnaître le processus de rétablissement. On constate que l'anode à couche de revêtement de cobalt absorbe deux fois plus d'hydrogène H₂ que celle dont la couche de revêtement est en nickel. On relève ensuite à nouveau les caractéristiques courant-tension des deux électrodes, courbes en

trait discontinu 5 et 6 de la figure 1. La caractéristique de l'électrode à couche de revêtement de nickel s'altère, comme il fallait s'y attendre, dès la première fois, et de plus en plus si l'on répète l'opération; celle de l'électrode comportant une 5 couche de revêtement de cobalt qui s'oppose à la formation de Ni(OH)_2 reste au contraire inchangée.

Exemple 2

On réalise suivant un procédé analogue à celui de l'exempl 1 une électrode agissant par ses deux faces, électrode dite à la 10 Janus, laquelle est constituée symétriquement par 5 couches. La couche centrale, qui se présente en grains épais et ne sert qu'à la conduction de gaz, renferme 20 g d'un mélange dans le rapport 3/1 de nickel-carbonyle pulvérulent et de KCl de remplissage dont les grosseurs de grains sont respectivement inférieures à 5 et 15 150 μ . Les deux couches actives voisines renferment chacune 20 g d'un mélange à 1/2/0,5 d'alliage de nickel de Raney, de nickel-carbonyle et de Na_2CO_3 de grosseurs de grains respectivement comprise entre 60 et 40 μ , inférieure à 5 μ et inférieure à 70 μ . Les deux couches extérieures se composent chacune de 6 g de poudre 20 de cobalt d'une grosseur de grains inférieure à 5 μ . Le diamètre de la matrice est de 68 mm, la température de 450° C et la charge de compression de 60 t, ce qui correspond à une contrainte de 1,67 t/cm². Comme dans l'exemple 1, on exerce la compression pendant 6 secondes. On fait ensuite cuire pendant 2 heures dans une 25 solution 6 N de potasse l'électrode venue de compression, afin d'en extraire aussi bien la matière de remplissage que l'aluminium.

Exemple 3

On utilise, à la place du papier d'amiante servant de couche de revêtement dans l'électrode soutenue, une couche de revêtement 30 frittée composée de poudre de cobalt d'une grosseur de grains inférieure à 5 μ . On transforme par compression et frittage à environ 600° C le mélange pulvérulent en une couche stable d'une épaisseur de l'ordre de 0,3 mm. Le diamètre maximal des pores est inférieur à 1 μ . La couche active se compose d'une poudre de catalyseur n 35 vrac. Le catalyseur utilisé, en couche de 100 mg/cm², est du nickel de Raney préparé par lixiviation d'un alliage à parts égales d'aluminium et de nickel, et d'une grosseur de grains inférieure à 60 μ , à l'aide d'une solution 6N de potasse.

On mesure sous une charge de 50 mA/cm² une polarisation de 40 60 mV sous une pression relative d'hydrogène de 0,5 atmosphère

- et à une température de 60° C. Cette valeur de 60 mV correspond à celle que l'on obtient en utilisant du papier d'amiante comme couche de revêtement. L'avantage de la nouvelle couche de revêtement réside dans le fait qu'elle confère à l'électrode en nickel de Raney une forte capacité de surcharge passagère. Le potentiel de l'électrode tombe alors au-dessous du potentiel critique de - 780 mV, mesurés par rapport à une électrode de référence du type Hg/HgO/6 N KOH, sans que le catalyseur en nickel soit endommagé, car le cobalt de la couche de revêtement s'oxyde avant le nickel de Raney.

Ce dispositif permet aussi d'utiliser de très faibles quantités de catalyseur, par exemple 10 mg/cm², étant donné qu'au cours de la surcharge, le catalyseur en nickel n'a pas à fournir de charge à partir de sa capacité d'absorption chimique.

REVENDICATIONS

1. Batterie galvanique, exploitée notamment à débit de puissance fortement variable, caractérisée par le fait que ses éléments, ou cellules, renferment aussi bien des anodes de diffusion dont les caractéristiques conviennent à des éléments à combustible que des électrodes dont les caractéristiques conviennent à des accumulateurs et que lesdites anodes et électrodes sont reliées entre elles sous bonne conduction électrique.
2. Electrode pour batterie galvanique selon la revendication 1 caractérisée par le fait qu'elle se compose d'au moins deux couches de porosités différentes, la couche à larges pores renfermant du nickel, notamment du nickel de Raney, et la couche à pores fins voisine de l'électrolyte étant constituée par du cobalt.
3. Electrode selon la revendication 2 caractérisée par le fait qu'elle se compose d'une couche poreuse de conduction de gaz sur laquelle sont appliquées, de part et d'autre, des couches poreuses de nickel, puis des couches poreuses de cobalt.

69 3516-

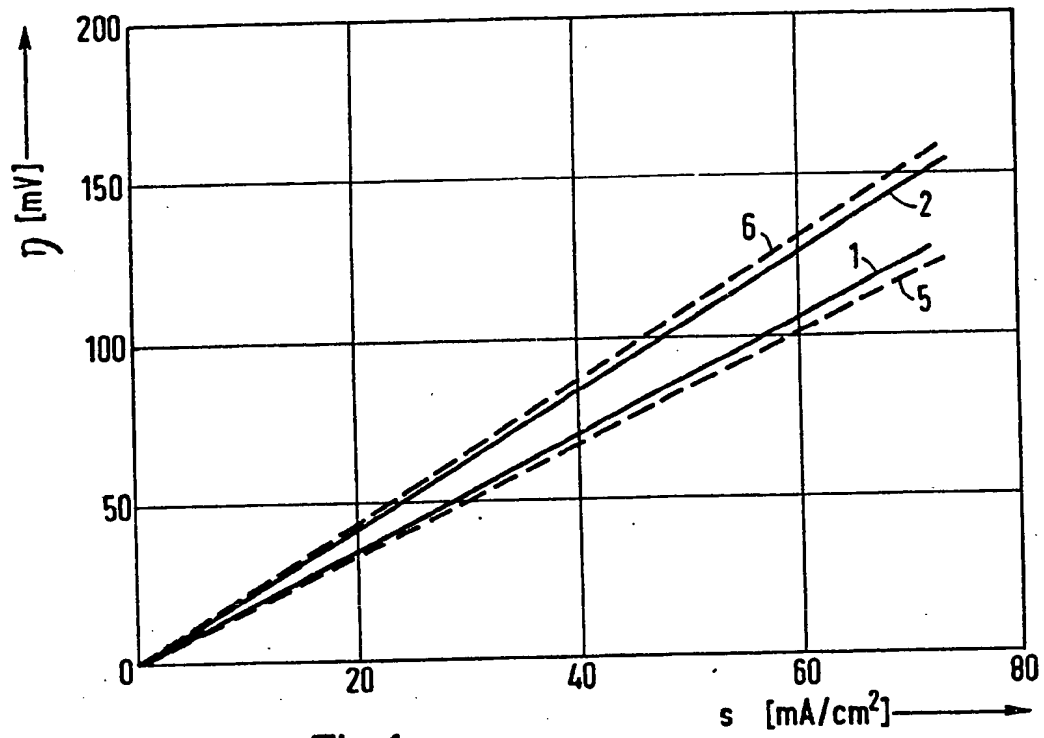


Fig. 1

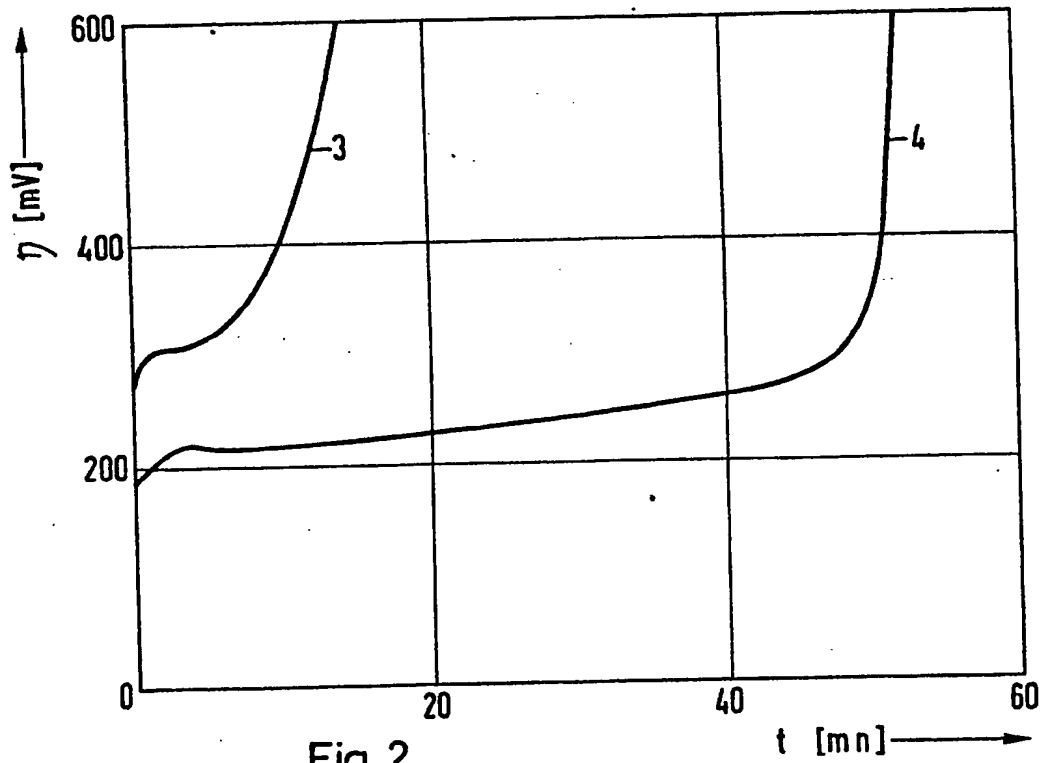


Fig. 2

